ÜBER DAS

DIACETYL.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

vorgelegt von

HARRY F. KELLER

aus Philadelphia.

STRASSBURG

Universitäts-Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz

(Heitz & Mündel)

1888.

Die nachstehende Untersuchung wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Fittig im Laboratorium der Kaiser-Wilhelms-Universität zu Strassburg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer spreche ich hiermit für den mir in so reichem Masse gewährten Rat und Beistand meinen aufrichtigen und bleibenden Dank aus.

Einleitung.

Bei der Einwirkung von Chloressigäther auf Zink und Oxaläther erhielten Fittig und Daimler[1] den Ester einer zweibasischen Diketonsäure, die sie als Ketipinsäure bezeichneten. Aus ihrer Untersuchung geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass die Konstitution dieser Säure durch eine der beiden Formeln

$$\begin{array}{l} CO \cdot CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CO \cdot CH_2 \cdot COOH \end{array} \qquad \text{oder} \qquad \begin{array}{l} CO \cdot CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot CO \quad COOH \end{array}$$

ausgedrückt wird.

Bei der trockenen Destillation der freien Säure hatten die genannten Chemiker beobachtet, dass sie in Kohlensäure und eine gelbe, flüchtige Flüssigkeit zerfällt. Es war zu erwarten, dass das Studium dieser Reaktion weitere, vielleicht endgültige Aufschlüsse über die Konstitution der Ketipinsäure liefern würde. Die nachstehende Untersuchung, die ich in diesem Sinne auf Veranlassung von Herrn Prof. Fittig unternahm, hat diese Vermutung bestätigt und für die erste der angeführten Formeln entschieden.

Der schon erwähnte gelbe Körper ist nämlich nichts anderes als das von den Chemikern so lange vergeblich gesuchte, einfachste α-Diketon der Fettreihe — das Diacetyl

---

[1] Berichte XX, 202.

Da nun neben diesem nur noch Kohlensäure als wesentliches Spaltungsprodukt, beim Erhitzen der Ketipinsäure, auftritt, so lässt sich der Vorgang durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$\begin{array}{l} CO \cdot CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CO \cdot CH_2 \cdot COOH \end{array} = \begin{array}{l} CO \cdot CH_3 \\ | \\ CO \cdot CH_3 \end{array} + 2\ CO_2$$

Die Carbonylgruppen sind also direkt miteinander verbunden.

Es ist übrigens Daimler[1] inzwischen gelungen, auch noch einen anderen Beweis für die Richtigkeit dieser Formel der Ketipinsäure zu erbringen.

Bis vor Kurzem waren nur wenige Doppelaldehyde und Doppelketone bekannt, in welchen sich die beiden Carbonyle in benachbarter Stellung befinden. In der Fettreihe kannte man eigentlich nur das Dialdehyd der Oxalsäure — das Glyoxal — genauer, während in der aromatischen und der Furfurgruppe auch einige Diketone und Aldehydketone, wie das Benzil, das Benzfuril, das Furil und das Benzoyl-Formaldehyd, näher untersucht waren.

Versuche, derartige Diketone auch in der Fettreihe darzustellen, sind schon vor langer Zeit gemacht und seitdem häufig und in mannigfachster Weise wiederholt worden. Man ging dabei, fast ohne Ausnahme, von den Halogenverbindungen der Säureradikale aus und behandelte diese mit Natrium, Natriumamalgam, Zink oder sogenanntem molekularem Silber. Es sollten sich dabei, analog der Synthese der Kohlenwasserstoffe aus den Alkyljodiden, unter Austritt der Halogene (als Halogenmetalle) die Radikale der Säuren zu Doppelketonen vereinigen:

$$\begin{array}{l} R \cdot CO\ Cl \\ | \\ R \cdot CO\ Cl \end{array} + M_2 = \begin{array}{l} R \cdot CO \\ | \\ R \cdot CO \end{array} + 2\ MCl$$

[1] Berichte XX, 3183.

Bei den meisten Versuchen dieser Art beobachtete man jedoch entweder gar keine Einwirkung, oder dieselbe war eine so heftige, dass nur brenzlich riechende, harzartige Produkte resultirten.

Nur in zwei Fällen entstanden Körper von der erwarteten Zusammensetzung: durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Butyrylchlorür erhielt Freund[1] ein gelbliches Oel, dessen Analyse ungefähr auf die Formel $C_8 H_{14} O_2$ stimmte, und Brühl[2] hat einen ähnlichen Körper — aus Isovalerylchlorür dargestellt — als Divaleryl beschrieben.

Es sind jedoch keine Reaktionen bekannt geworden, welche diese Verbindungen als Diketone charakterisiren;[3] auch ihre physikalischen Eigenschaften stimmen wenig mit den zu erwartenden überein, und es ist überhaupt zweifelhaft, ob man es hier mit einheitlichen Körpern zu thun hat, denn ihre Siedepunkte schwanken innerhalb weiter Grenzen. Es unterliegt kaum mehr einem Zweifel, dass ihnen die von ihren Entdeckern zugeschriebene Konstitution nicht zukommt, seit es gelungen ist, im Diacetyl einen wahren Repräsentanten dieser Klasse aufzufinden.

Die Entstehung dieses Diketons ist bis jetzt bei drei gänzlich verschiedenen Reaktionen beobachtet worden. Gleichzeitig mit einer vorläufigen Mitteilung[4] über seine Bildung aus der Ketipinsäure erschien auch eine Notiz v. Pechmann's,[5] welcher es bei successiver Behandlung von Isonitrosomethylaceton mit sauren schwefligsauren Alkalien er-

---

[1] Annalen 118, 35.

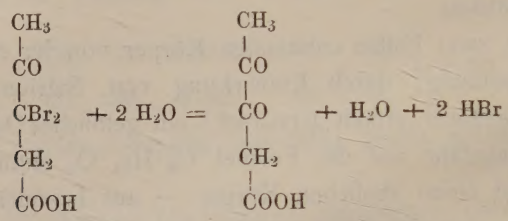
[2] Berichte XII, 318.

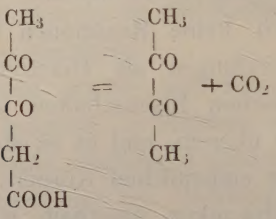
[3] Nach Münchmeyer vermag das Freund'sche «Dibutyryl» sich nur mit einem Molekül Hydroxylamin zu verbinden (Ber. XIX, 1846).

[4] Berichte XX, 3184.

[5] Berichte XX, 3162.

halten hatte. Endlich hat nachher noch L. Wolff beobachtet, dass es neben Diacetylcarbonsäure beim Kochen von β-Dibrom-lävulinsäure entsteht, nach den Gleichungen:





v. Pechmann[1] hat noch gefunden, dass sich die Nitrosoketone auch direkt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Hydroxylamin und α-Diketone spalten. Er hat in dieser Weise eine ganze Reihe von Homologen dargestellt, unter anderen auch das Acetylbutyryl und das Acetyl-isovaleryl. Diese sind dem Diacetyl in jeder Beziehung ähnlich, durchaus verschieden aber von den von Freund und von Brühl beschriebenen Körpern.

Von den Derivaten des Diacetyls waren einige schon früher bekannt; sie sollen an den betreffenden Stellen im experimentellen Teil erwähnt werden.

---

[1] Berichte XX, 3213.

Darstellung des Diacetyls.

Zur Darstellung des Diacetyls bedurfte ich grösserer Mengen Ketipinsäureesters. Ich bereitete denselben zuerst genau nach Daimlers[1] Angaben aus Zink, Monochloressigester und Oxalester; später stellte ich noch eine geringere Menge nach dem inzwischen von W. Wislicenus[2] aufgefundenen, in mancher Beziehung bequemeren Verfahren dar. Letzteres bietet vor dem Daimler'schen folgende Vorteile dar:

1) die Reaktion ist schneller beendet,

2) die Ausbeute ist nicht unerheblich besser,

3) die Kosten sind weit geringer, da an Stelle des Chloressigesters gewöhnlicher Essigester verwendet wird, und

4) wird die unangenehme und zeitraubende Arbeit des Zerkleinerns und Abschlämmens der Reaktionsmasse dabei erspart.

Wislicenus[3] hat seine Methode auch noch dadurch wesentlich verbessert, dass er, nach Claisens Vorgang, das metallische Natrium durch alkoholfreies Natriumäthylat ersetzte. Es wird hierdurch die Gefahr einer Entzündung des Aethers, beim Zusatz von Wasser, durch unverbrauchtes Natrium beseitigt und ferner die Möglichkeit geboten, mit beliebigen Mengen von Material zu operiren. Ich will übrigens erwähnen, dass das Verfahren von Daimler einen durch Umkrystallisiren viel leichter zu reinigenden rohen Ester liefert, und dass die zu seiner Bereitung dienenden Materialien

---

[1] Daimler, Inaug.-Diss. Strassburg 1886.

[2] Berichte XX, 590.

[3] Habilitationsschrift, Würzburg 1888, 35.

nicht so sorgfältig von Feuchtigkeit und von Alkohol befreit zu werden brauchen, wie es bei dem anderen der Fall ist.

Keine der beiden Methoden giebt eine sehr befriedigende Ausbeute: die von Daimler liefert ungefähr 12 gr Ketipinsäureester für 100 gr Oxalester, die von Wislicenus etwa 20 gr.

Der auf die eine oder andere Weise erhaltene, durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigte Ester wurde mit bei 0° gesättigter Salzsäure in der Kälte verseift. Durch vielfache Versuche habe ich mich überzeugt, dass es nur auf dem von Daimler beschriebenen Wege gelingt, den Ester vollständig (oder nahezu) in die freie Säure überzuführen. Ich fand es zweckmässig, den sehr fein zerriebenen Ester in Portionen von nicht über 15 gr in gut schliessenden Stöpselcylindern, unter häufigem Umschütteln, etwa 8 Tage mit der Salzsäure in Berührung zu lassen. Der Ester, welcher zuerst auf der Oberfläche schwamm, schien sich dabei allmählich zu lösen, während die freie Ketipinsäure als amorphe, flockige Masse sich am Boden absetzte. Das Gemenge wurde dann mit Wasser verdünnt, filtrirt und die auf dem Filter gebliebene Säure mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen. Da sie in letzterem nicht ganz unlöslich ist, darf mit dem Auswaschen nicht zu lange fortgefahren werden. Durch abwechselndes Stehenlassen neben Schwefelsäure und feuchtem Aetzkali wurden Wasser und die noch zurückgebliebene Salzsäure entfernt. War die Verseifung nicht vollständig gelungen, so wurde das gepulverte Produkt durch Auskochen mit Chloroform von dem noch unveränderten Ester befreit.

Das so erhaltene Pulver wurde direkt zur Bereitung des Diacetyls verwandt. Die Abspaltung der Kohlensäure kann daraus entweder durch trockene Destillation oder durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bewerkstelligt werden. Die Ausbeute ist in beiden Fällen nahezu die gleiche, etwa 45—50 %, der Theorie entsprechend.

Bei der trockenen Zersetzung empfiehlt es sich, die Substanz in kleinen Mengen (4—5 gr) und möglichst rasch zu erhitzen. Es wurden so die besten Ausbeuten erzielt. Man muss dabei Sorge tragen, den Dämpfen einen langen und gut gekühlten Weg zu bieten, da sonst die rasch entweichende Kohlensäure durch Mitreissen von Diacetyldämpfen erhebliche Verluste verursacht. Ich bediente mich mit Vorteil einer Kühlvorrichtung, welche aus einem unten durch ein Ansatzrohr mit einem Sammelkölbchen verbundenen U-förmigen Rohr bestand und ganz in Eis getaucht war; der zweite Schenkel des Rohres mündete in einen aufwärts gerichteten Kühler. Die aus diesem entweichenden Gase wurden endlich noch durch reines Wasser geleitet.

Das Erhitzen geschieht am besten über freier Flamme. Es tritt bald eine heftige Entwicklung von Kohlensäure ein, indem sich die Masse, teilweise schmelzend, stark aufbläht und bräunt. Man muss jetzt eine Zeitlang vorsichtig, dann aber mit ganz grosser Flamme erhitzen, bis keine Dämpfe mehr übergehen. Im Destillationskölbchen hinterbleibt ein sehr bedeutender kohliger Rückstand, während sich in der Vorlage eine aus zwei Schichten bestehende schmutzigbraune Flüssigkeit befindet. Die obere, der Menge nach grössere Schicht, besteht fast nur aus Diacetyl, die untere ist wesentlich eine wässerige Lösung des Diketons. Letztere wurde, mit Hilfe eines Scheidetrichters, in ein Kölbchen gebracht, mit Chlornatrium versetzt und destillirt. Dabei geht zuerst das Diacetyl, mit wenig Wasser gemischt, über. Diese Operationen wurden noch mehrmals wiederholt und die sämmtlichen erhaltenen öligen Schichten dann vereinigt, durch Schütteln mit neutralem Chlorcalcium entwässert und endlich der fraktionirten Destillation unterworfen. Das Thermometer stieg dabei sehr rasch auf ungefähr 85°, und fast die ganze Menge der Flüssigkeit ging zwischen dieser Temperatur und 89° über; es bleibt nur

ein geringer, rotbraun gefärbter Rückstand von stark brenzlichem Geruch. Das Destillat wurde nochmals sorgfältig mit Chlorcalcium getrocknet und gab dann neben einem geringen Vorlauf und minimalen Rückstand ein glatt bei 87,5—88° siedendes Produkt.

Ein Versuch, bei welchem die Ketipinsäure statt für sich mit Kalk erhitzt wurde, lieferte keine bessere Ausbeute.

Etwas bequemer als das beschriebene Verfahren ist die Zersetzung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Man wendet dieselbe zweckmässig in einer Verdünnung von etwa 1 : 10 an. In der Kälte wird die Ketipinsäure davon nicht benetzt und schwimmt auf der Oberfläche; erst beim Erhitzen bis nahe zum Sieden sinkt sie unter, und es beginnt eine heftige Entwicklung von Kohlensäure. Die Flamme muss jetzt unter dem Kolben weggenommen werden, damit kein Ueberschäumen stattfindet. Nachdem die Reaktion ruhiger geworden ist, erhitzt man noch so lange, als die grüngelbe Farbe in den übergehenden Wasserdämpfen wahrnehmbar ist. Durch mehrmals wiederholtes Destilliren mit Kochsalz wird das Diacetyl aus der wässerigen Lösung abgeschieden und wie oben angegeben gereinigt.

Alle Versuche, durch vorsichtiges Abspalten der Kohlensäure zu der als Zwischenprodukt zu erwartenden Monocarbonsäure zu gelangen, blieben ohne Erfolg; weder im Destillat noch im Rückstand konnte eine solche nachgewiesen werden. L. Wolff hat diese Säure durch Kochen von β-Dibromlävulinsäure mit Wasser erhalten:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CBr_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + 2\ HBr$$

Die bei der trockenen Destillation der Ketipinsäure auftretenden sehr beträchtlichen Mengen von Kohle und von Wasser verdanken ihre Entstehung unzweifelhaft der Zerstörung eines Teiles des schon gebildeten Diketons.

Eigenschaften des Diacetyls.

Das Diacetyl ist eine intensiv gelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit von äusserst charakteristischem Geruch. Es siedet bei 87,5-88° unter Entwicklung grüngelber Dämpfe. Es ist etwas leichter als Wasser; das Mittel mehrerer Bestimmungen des spec. Gew., mit der Mohr'schen Wage, ergab bei 22° 0,9734.[1] Bei gewöhnlicher Temperatur ist es in etwas weniger als vier Teilen Wasser löslich; mit Alkohol und Aether vermischt es sich in jedem Verhältniss. Es löst auch ziemlich viel Wasser auf, von welchem sich die letzten Spuren nur durch andauerndes Schütteln mit frischem Chlorcalcium entfernen lassen.[2]

Die Analysen des auf das sorgfältigste entwässerten und fraktionirten Körpers ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2563 gr Substanz lieferten 0,5207 gr CO_2 und 0,1632 gr H_2O.

II. 0,2150 gr Substanz lieferten 0,4390 gr CO_2 und 0,1383 gr H_2O.

	Berechnet für $CH_3 . CO . CO . CH_3$	Gefunden I.	II.
C	55,81	55,40	55,68
H	6,98	7,07	7,16

---

[1] Das spec. Gew. des Dampfes hat v. Pechmann im Xyloldampf bestimmt; er fand es auf H = 1 bezogen, zu 41 (anstatt 43), also der einfachen Formel $CH_3 . CO . CO . CH_3$ entsprechend.

[2] Die von v. Pechmann beobachteten Kryställchen einer Verbindung von Diacetyl mit Wasser habe ich ebenfalls erhalten, als ich feuchtes Diacetyl einmal längere Zeit stehen liess.

Durch direkten Vergleich habe ich mich überzeugt, dass sowohl der von v. Pechmann aus dem Nitrosomethylaceton, wie der von Wolff aus der β-Dibromlävulinsäure erhaltene Körper mit dem von mir aus der Ketipinsäure dargestellten durchaus identisch ist. Da die Methode v. Pechmann's aber nicht nur viel schneller zum Ziele führt, sondern auch weit bequemer und billiger ist als die beiden andern, so wird sie wohl künftig als Darstellungsmethode allein in Betracht kommen.

Was das chemische Verhalten des Diacetyls betrifft, so stimmt es im Wesentlichen mit dem zu erwartenden überein; es ist fast genau dem des Glyoxals und des Benzils analog. Eine wirklich neue Reaktion ist nur die von v. Pechmann entdeckte Kondensation zu Chinogenen und Chinonen durch Einwirkung von Alkalien.

Verhalten gegen saure schwefligsaure Alkalien und gegen schweflige Säure.

Mit Alkalibisulfiten vereinigt sich das Diacetyl mit grosser Leichtigkeit. Lässt man es in eine concentrirte Lösung eines Bisulfites eintropfen, so verschwindet es rasch unter starker Erwärmung. Aus der farblosen Flüssigkeit wird jedoch kein fester Körper ausgeschieden.

Auch beim Einleiten von schwefliger Säure in die wässrige Lösung des Diacetyls, verschwindet die Farbe derselben. Es bildet sich dabei keine Schwefelsäure; mit Aether lässt sich aus der entfärbten Lösung nichts extrahiren und beim Verdunsten derselben in vacuo treten schliesslich wieder Geruch und Farbe des Diketons auf, ohne dass ein merklicher Rückstand bleibt. Es bildet sich hier wahrscheinlich eine lose Verbindung mit schwefliger Säure, die sich schon im vacuum wieder spaltet.

Verhalten gegen Phenylhydrazin.

Versetzt man eine ätherische Lösung von 1 Mol. Diacetyl mit 2 Mol. Phenylhydrazin, so scheidet sich nach mehrstündigem Stehen eine in sehr schönen, gelblich gefärbten Nadeln krystallisirte Verbindung aus. Es ist das Osazon:

$$\begin{array}{l} CH_3 . C : N . NH\ C_6H_5 \\ | \\ CH_3 . C : N . NH\ C_6H_5 \end{array}$$

In den meisten Lösungsmitteln ist dieser Körper fast unlöslich, sehr schwer in Chloroform, leichter in Aceton und in heissem Benzol. Aus letzterem habe ich ihn als schwach gelblich gefärbtes, aus mikroskopischen Nädelchen bestehendes Mehl erhalten. Er schmilzt unter Zersetzung und Gasentwicklung bei 239°. Am Licht färbt er sich schon nach kurzer Zeit braun, in verschlossenen Gefässen im Dunkeln aufbewahrt hält es sich lange Zeit unverändert.

Die Verbrennungen lieferten folgende Zahlen:

I. 0,3017 gr gaben 0,8009 gr CO_2 und 0,1882 gr H_2O
II. 0,2213 gr gaben 0,5870 gr CO_2 und 0,1401 gr H_2O.
III. 0,2579 gr gaben 46,5 cc N bei 17 $^1/_2$° und 751 mm Druck.
IV. 0,2133 gr gaben 39,2 cc N bei 18° und 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16} H_{18} N_4$	Gefunden I.	II.
C	72,18	72,38	72,32
H	6,76	6,93	7,03
N	21,06	21,02	21,38

Als identisch mit diesem Osazon hat sich eine Verbindung erwiesen, die Wolff durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Hydroxylävulinsäure erhalten und schon im vorigen Jahr (Ber. XX, 427) kurz erwähnt hat. Sie bildet sich analog den

von E. Fischer aus den Zuckerarten erhaltenen Osazonen, nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ CHOH \\ CH_2 \\ COOH \end{array} + 2\ H_2\ N_2\ H\ C_6\ H_5 = \begin{array}{l} CH_3 \\ C : N_2HC_6H_5 \\ | \\ C : N_2HC_6H_5 \\ CH_3 \end{array} + CO_2 + 2\ H_2O + H_2$$

Noch eine dritte Bildungsweise haben Japp und Klingemann[1] kürzlich beobachtet, nämlich durch Erhitzen von Aldehydrazon auf 180—190°, wobei 2 Moleküle unter Abspaltung von 2 At. Wasserstoff zusammentreten.

Verhalten gegen Hydroxylamin.

Ebenso leicht wie mit Phenylhydrazin tritt das Diacetyl auch mit Hydroxylamin in Reaktion und bildet damit das Dioxim

$$\begin{array}{l} CH_3 . C : N\ OH \\ | \\ CH_3 . C : N\ OH \end{array}$$

Die wässerige Lösung von 1 Mol. Diacetyl wurde mit einer solchen von 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin, der vorher die berechnete Menge Soda zugesetzt war, vermischt. Nach kurzem Stehen begann sich ein aus kleinen Nädelchen bestehender, blendend weisser Niederschlag auszuscheiden, dessen Menge sich durch Schütteln beträchtlich vermehrte. Der Körper ist in Wasser so gut wie unlöslich und kann daher durch Auswaschen damit sogleich völlig rein erhalten werden; in Alkohol und in Aether ist er leicht löslich. Er schmilzt unter teilweiser Sublimation glatt bei 234,5°.

Bei der Verbrennung lieferten 0,2380 gr 0,3606 gr CO_2 und 0,1525 gr H_2O.

---

[1] Annalen 247, 197.

0,2278 gr gaben 45,7 cc N bei 8° und 759 mm Druck.

	Berechnet für $C_4 H_8 N_2 O_2$	Gefunden
C	41,38	41,32
H	6,90	7,11
N	24,14	24,48

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert das Dioxim wieder Diacetyl.

Auch diese Verbindung ist schon früher und zwar von Schramm[1] im Laboratorium von Victor Meyer erhalten worden. Er stellte sie durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Isonitrosomethylaceton dar:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ CNOH \\ CH_3 \end{matrix} + NH_2\,OH = \begin{matrix} CH_3 \\ C:NOH \\ C:NOH \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O$$

Das Nitrosoketon stellt sonach das Monoxim des Diacetyls dar.

Nach einer Privatmitteilung des Herrn. Prof. Meyer an Herrn Prof. Fittig hat die Wiederholung der Schmelzpunktbestimmung des Dimethylglyoxims ein mit dem obigen übereinstimmendes Resultat ergeben.

Verhalten gegen Cyanwasserstoff.

Ausserordentlich leicht verbindet sich das Diacetyl auch mit wässeriger Blausäure. Es bildet sich dabei je nach der zugesetzten Menge das Mono- oder Dicyanhydrin. Ich habe nur letzteres genauer untersucht. Es wurde in folgender Weise dargestellt: Zu einer etwa 18% Lösung von Blausäure liess ich, unter Umschütteln, eine etwas geringere als die berechnete Menge des Diketons tropfenweise einfliessen. Es löste

[1] Berichte XVI, 179.

sich rasch zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich dabei ziemlich erwärmte. Ich liess dann etwa 24 Stunden bei gelinder Wärme stehen und überzeugte mich durch den Geruch, dass noch ein Ueberschuss von Blausäure vorhanden war. Es wurde dann mit Aether ausgeschüttelt; beim Verdunsten des letzteren hinterblieb das Dicyanhydrin in farblosen prismatischen Nadeln, welche zu charakteristischen dendritischen oder farrenkrautartigen Gebilden vereinigt waren. Daneben erhielt ich aber immer geringe Mengen eines weissen amorphen Körpers, der ohne Zweifel das Monocyanhydrin darstellt. Frei von letzterem erhielt ich die Verbindung, indem ich die zuerst ausgeschiedenen Krystalle durch Absaugen von der Mutterlauge trennte und dann mehrmals mit Chloroform auswusch.

Beim Erhitzen der wässerigen Lösung tritt schon unter 100° wieder Spaltung in Diacetyl und Blausäure ein, dagegen scheint gelindes Erwärmen die Vereinigung zu befördern. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch; es gelang darum nicht, den Schmelzpunkt sehr genau zu bestimmen, er liegt bei ungefähr 110°, bei welcher Temperatur Zersetzung eintritt. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Lygroin und Benzol schwer löslich oder unlöslich. Es ist auffällig, dass keines der letztgenannten Mittel sie aus der selbst ganz concentrirten alkoholischen Lösung auszufällen vermag; vielleicht ist sie darin als Imidoäther enthalten. Ihr Geruch ist etwas stechend, daneben riecht man immer freie Blausäure.

0,3189 gr der exsiccatortrockenen Substanz lieferten 57,9 cc N bei 19° und 734 mm.

	Berechnet für	Gefunden
	$CH_3 \cdot C(CN)(OH) \cdot CH^3 \cdot C(CN)(OH)$	
N	20,00	20,58

Bekanntlich hat Strecker[1] beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von Glyoxal und Blausäure mit Salzsäure, Traubensäure erhalten. Es war daher zu erwarten, dass in analoger Weise aus dem Diacetyl eine

$$\text{Dimethyltraubensäure,}\quad \begin{array}{l} CH_3\,C\,\begin{array}{l}OH\\COOH\end{array} \\ \quad\;\; | \\ CH_3\,C\,\begin{array}{l}COOH\\OH\end{array} \end{array}$$

entstehen würde. Es gelang in der That, durch Erwärmen des Blausäureadditionsproduktes mit concentrirter Salzsäure, eine Säure zu erhalten, deren empirische Zusammensetzung der Formel $C_6\,O_6\,H_{10} + H_2O$ entspricht, und die ein der Traubensäure vollkommen analoges Verhalten zeigt.

Auf folgende Weise wurde sie in nahezu quantitativer Ausbeute aus dem Cyanhydrin gewonnen: Die im Mörser zerriebenen Krystalle wurden in einem Kölbchen mit ganz concentrirter Salzsäure übergossen, in welcher sie sich langsam lösten. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte wurde das Gemisch im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt und dann in einer Schale zur Trockne verdampft. Durch mehrmaliges Befeuchten mit Wasser und Wiedereindampfen gelang es, die Salzsäure vollständig zu entfernen. Der Rückstand bestand aus einem dicken, schwach bräunlich gefärbten Brei, in dem die Salmiakkryställchen deutlich erkennbar waren. (Bei Anwendung eines nicht gereinigten Nitrils erhielt ich eine dunkle, fast schwarze Masse, deren wässerige Lösung durch Thierkohle aber leicht entfärbt wurde.)

Der grösste Teil des Salmiaks wurde nun durch Behandeln mit absolutem Alkohol getrennt und abfiltrirt; das Filtrat eingedampft und der Rückstand in Wasser gelöst und längere Zeit damit gekocht, um die etwa gebildete Estersäure

[1] Zeitschrift für Chem. 1868, 216.

zu zersetzen. Die Lösung wurde in gleiche Hälften geteilt, deren eine mit kohlensaurem Kalium genau neutralisirt und dann wieder mit der anderen vermischt wurde; nach dem Erkalten krystallisirte das saure Kaliumsalz der Säure in harten Krusten aus. Durch weiteres Eindampfen der Flüssigkeit wurde noch etwas mehr davon erhalten.

Anstatt den salmiakhaltigen Rückstand mit Alkohol zu behandeln, kann man ihn auch in Wasser lösen und nach dem Neutralisiren zunächst das ganz unlösliche Kalksalz ausfällen, dieses dann durch Kochen mit kohlensaurem Kali zersetzen und die abfiltrirte Lösung des neutralen Kaliumsalzes mit Essigsäure stark ansäuern. Aus der erkalteten Lösung krystallisirt ebenfalls das saure Kaliumsalz. Noch direkter erhält man es endlich, wenn man den Salmiak durch Kochen mit überschüssigem Kaliumcarbonat zersetzt und dann Essigsäure im Ueberschuss zugiebt.

Das durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Salz wurde nun wieder in heissem Wasser gelöst, mit Kaliumcarbonat genau neutralisirt und die Säure dann in Form des in Wasser ganz unlöslichen Bleisalzes ausgefällt. Es bedarf dieses einiger Zeit, um sich völlig abzuscheiden. Es wurde dann abfiltrirt und mit heissem Wasser gut ausgewaschen, dann getrocknet, fein zerrieben und endlich in ziemlich viel Wasser suspendirt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt. Nachdem das Gemenge, unter häufigem Umschütteln, mit dem Gas vollständig gesättigt war und noch über Nacht gestanden hatte, wurde vom Schwefelblei abfiltrirt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschen. Das Schwefelblei wurde getrocknet, zerrieben und nochmals der gleichen Behandlung unterworfen; die Filtrate wurden vereinigt und eingedampft. Es hinterblieb eine dicke farblose Masse von stark saurem Geschmack, aus der sich beim Stehen eine ganz kleine Menge von Kryställchen ausschied, die sich als saures

Kaliumsalz erwiesen. Durch Behandlung mit absolutem Alkohol wurde die Säure vom letzteren befreit; nach dem Verdunsten des Alkohols im Vacuum erhielt ich einen schlecht krystallisirten, aus warzigen Krusten bestehenden Rückstand, vermutlich den sauren Ester. Er wurde in Wasser gelöst und damit längere Zeit erhitzt; als sich dann beim Eindampfen ein Krystallhäutchen auf der Oberfläche zu bilden anfing, wurde die Flüssigkeit nach Zusatz von einem Tropfen Wasser zum Krystallisiren hingestellt. Bald schieden sich glänzende, farblose Krystalle aus, die teils auf dem Boden des Bechergläschens zu einer Rinde verwuchsen, teils aber auch in der Flüssigkeit schwebend sich ausbildeten. Sie stellen die gesuchte freie Säure dar. Ihr Habitus ist rhombisch und dem der Traubensäure auffallend ähnlich; sie sind meist dick tafelartig oder kurz prismatisch ausgebildet. Leider ist es mir bis jetzt nicht möglich gewesen, ihre Winkel zu messen.

Die Säure lässt sich an der Luft trocknen, ohne dabei Krystallwasser zu verlieren; letzteres entweicht erst beim Erhitzen auf 100°, dann aber vollständig. Sie ist in warmem wie in kaltem Wasser, auch in Alkohol ziemlich leicht löslich.

Die Analyse führte zu der Formel $C_6 H_{10} O_6 + H_2O$.

0,2494 gr der lufttrockenen Säure verloren 0,0227 gr H_2O beim Erhitzen auf 100° und lieferten dann beim Verbrennen 0,3361 gr CO_2 und 0,1177 gr H_2O.

	Berechnet für $C_6 H_{10} O_6 + H_2O$	Gefunden
H_2O	9,18	9,10
C	36,73	36,75
H	5,10	5,24

Die bei 100° getrocknete Säure schmilzt bei 178-179°, sie gerät dabei ins Sieden und zersetzt sich. Die wasserhaltige, krystallisirte Säure bläht sich beim Erhitzen zunächst auf, schmilzt dann unter Zersetzung und verflüchtigt sich bei

höherer Temperatur, ohne eine Spur von Kohle abzuscheiden; dabei entwickeln sich dicke weisse Dämpfe, welche einen scharfen, an Ameisensäure erinnernden Geruch besitzen. Aus den entweichenden Dämpfen lässt sich ein dickflüssiger farbloser Körper kondensiren.

Mit der beschriebenen Säure identisch scheint die von Böttinger[1] durch Reduktion der Brenztraubensäure mit Zink erhaltene „Dimethylweinsäure" zu sein. Dass es ihm nicht gelang, die Säure im krystallisirten Zustande zu erhalten, hat wohl seinen Grund darin, dass er zu ihrer Darstellung das edenfalls sehr stark verunreinigte Zinksalz verwandte, welches neben anderen Salzen direkt bei der Reduktion entstand. Die Eigenschaften der daraus dargestellten Salze stimmen im wesentlichen mit den von mir beobachteten überein.

Neutrales Kaliumsalz, $C_6 H_8 O_6 K_2$.

Die Bereitung dieses Salzes ist bereits beschrieben worden. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in wasserfreien Nadeln. Alle anderen Salze lassen sich aus diesem am bequemsten herstellen.

Das saure Kaliumsalz, $C_6 H_9 O_6 K$.

ist schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem; es eignet sich daher am besten zur Reinigung der Säure. In Alkohol ist es unlöslich. Aus der heissgesättigten wässerigen Lösung krystallisirt es beim Erkalten in harten Krusten; aus verdünnteren bisweilen in Täfelchen von anscheinend rhombischer Form. Es enthält kein Krystallwasser. Bei 120° blieb das Gewicht des lufttrockenen Salzes unverändert.

---

[1] Annalen 188, 315.

Es gaben 0,2526 gr 0,1008 gr K_2SO_4.

	Berechnet für $C_6 H_9 O_6 K$	Gefunden
K	18,05	17,92

Calciumsalz, $C_6 H_8 O_6 Ca + 1\,^1/_2\, H_2O$.

Chlorcalcium bewirkt in der wässerigen Lösung der neutralen Alkalisalze sofort einen weissen krystallinischen Niederschlag. Derselbe ist ganz unlöslich in heissem und kaltem Wasser und in verdünnter Essigsäure.

Die Analyse des exsiccatortrockenen Salzes ergab:

0,2653 gr verloren bei 215-220° getrocknet 0,0282 gr H_2O und lieferten 0,1483 gr $CaSO_4$.

	Berechnet für $C_6 H_8 O_6 Ca + 1\,^1/_2\, H_2O$	Gefunden
H_2O	11,11	10,64
Ca	16,46	16,44

Das Krystallwasser ist äusserst fest gebunden; bei 220° begann das Salz sich schwach gelblich zu färben. Es eignet sich wegen seiner Unlöslichkeit in Essigsäure vorzüglich zur Erkennung der Säure.

Baryumsalz, $C_6H_8O_6Ba + 2\,H_2O$.

Aeusserst charakteristisch ist die Fällung, welche essigsaures Baryum in Lösungen der Säure oder ihrer Alkalisalze erzeugt. Sie bildet sich nicht sogleich, sondern immer erst nach einigem Stehen; sie besteht aus kleinen Nadeln, die sich meist um einen Punkt zu kugeligen Aggregaten gruppiren. Die Abscheidung des Salzes wird durch Schütteln sehr beschleunigt. Es ist wie das Calciumsalz in Wasser und verdünnter Essigsäure unlöslich, leicht löslich in Salzsäure und wird daraus durch Ammoniak wieder gefällt, wenn auch erst

nach längerem Stehen. Exsiccatortrocken enthält es 2 Mol. Wasser, die erst bei über 160° vollständig entweichen.

0,2046 gr des Salzes gaben 0,0211 gr H_2O und 0,1364 gr $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_6 H_8 O_6 Ba + 2 H_2O$	Gefunden
H_2O	10,32	10,31
Ba	39,25	39,19

Bleisalz.

Aus concentrirten Lösungen des neutralen Kaliumsalzes fällt auf Zusatz von essigsaurem Blei das Bleisalz als voluminöser weisser Niederschlag aus; dieser wird beim Stehen krystallinisch. Aus sauren Lösungen wird das Salz erst nach einiger Zeit, aber vollständig abgeschieden. Es bildet harte Krusten oder aus sternförmig gruppirten Nädelchen bestehende Rosetten. Es ist ebenfalls in Wasser und in verdünnter Essigsäure unlöslich.

Da ich es vom sauren Kaliumsalz nicht ganz frei erhielt, so musste ich auf die Analyse verzichten.

Ausser den beschriebenen Reaktionen giebt die Lösung des neutralen Kaliumsalzes noch folgende:

Zinksulfat erzeugt einen amorphen weissen Niederschlag, unlöslich in Wasser und in Essigsäure.

Salpetersaures Silber bewirkt in concentrirten Lösungen einen weissen käsigen Niederschlag, der sich am Licht rasch dunkel färbt. Beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung bildet sich ein Silberspiegel.

Sublimatlösung giebt eine weisse Fällung; Eisenchlorid eine voluminöse bräunlichgelbe.

Kupfersulfat bewirkte selbst in ganz concentrirten Lösungen keine Ausscheidung, ich beobachtete nur eine intensive Blaufärbung derselben; auf Zusatz von Kalilauge blieb die Flüssigkeit klar.

Verhalten des Diacetyls gegen Brom.

In der Kälte wirkt Brom nur langsam ein; versetzt man dagegen eine Lösung des Diketons in Schwefelkohlenstoff mit Brom und erwärmt, so entwickelt sich schon nach kurzer Zeit reichlich Bromwasserstoff, während die Farbe des Broms verschwindet.

Eine abgewogene Menge von Diacetyl wurde in dem 3—4fachen Volum Schwefelkohlenstoff gelöst und abgewogene Mengen von Brom (ebenfalls in Schwefelkohlenstoff) zutropfen gelassen, indem im Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt wurde. Die Reaktion trat schon nach wenigen Minuten ein und währte so lange fort, bis etwa zwei Mol. Brom zugesetzt waren; bei weiterem Zusatz verschwand die rote Farbe nicht mehr. Der Schwefelkohlenstoff wurde jetzt abdestillirt: es hinterblieb eine krystallinische Masse, die sich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und heissem Lygroin leicht mit intensiv gelber Farbe auflöste. Sie wurde durch successives Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff und Lygroin gereinigt. So erhalten stellt die Verbindung gelbliche, fettglänzende, biegsame Blättchen dar. Sie schmilzt bei 116—117°. Durch Kochen mit wässeriger Sodalösung und durch Erwärmen mit Natriumamalgam wird das Brom leicht herausgenommen.

I. 0,2000 gr der Substanz mit Natriumamalgam behandelt gaben 0,3083 gr Bromsilber.

II. 0,2000 gr derselben mit Soda gekocht lieferten 0,3079 gr Bromsilber.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_4 O_2 H_4 Br_2$	I.	II.
Br	65,57	65,59	65,51

Es konnte bis jetzt nicht ermittelt werden, ob beide Bromatome an demselben oder an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen sitzen.

Vielleicht gelingt es unter geeigneten Bedingungen auch ein Tetrahalogensubstitutionsprodukt des Diacetyls zu erhalten: ein Tetrachlordiacetyl haben Levy und Jedlicka,[1] durch Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kalium auf Chloranilsäure, dargestellt.

Verhalten gegen ammoniakalische Lösungen von salpetersaurem Silber und von Kupferchlorür.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten des Diacetyls gegen Metallsalze in ammoniakalischer Lösung. Versetzt man eine Lösung von salpetersaurem Silber (der man vorher so viel Ammoniak zugesetzt hat, dass der zuerst gebildete Niederschlag gerade wieder gelöst ist) mit Diacetyl, so findet Ausscheidung von metallischem Silber statt, öfters in Form eines Spiegels: wendet man statt dessen aber einen bedeutenden Ueberschuss von Ammoniak an, so resultirt eine weisse voluminöse Fällung, selbst in den verdünntesten Lösungen des Diketons. Im ersten Falle findet offenbar einfach eine Spaltung des Diacetyls in Aldehyd und Essigsäure statt:

$$\begin{matrix} COCH_3 \\ | \\ COCH_3 \end{matrix} + H_2O = CH_3\,CHO + CH_3\,COOH$$

während bei Anwendung von überschüssigem Ammoniak sich das Silbersalz des von v. Pechmann[2] dargestellten Trimethylglyoxalins bildet:

$$\begin{matrix} CO\,.\,CH_3 \\ | \\ CO\,.\,CH_3 \end{matrix} + CH_3\,CHO + 2\,NH_3 = C_6\,H_{10}\,N_2 + 3\,H_2O$$

In ammoniakalischen Lösungen von Kupferchlorür erzeugt Diacetyl einen ganz ähnlichen Niederschlag. Die Analysen der mit Wasser gewaschenen, über Schwefelsäure und bei 100° getrockneten Salze lieferten folgende Werte:

---

[1] Berichte XXI, 319.

[2] Berichte XXI, 1411.

I. 0,2340 gr des Silbersalzes gaben 0,2874 gr CO_2, 0,0892 gr H_2 und 0,1153 gr Ag.
II. 0,2368 gr gaben 0,2898 gr CO_2 und 0,0923 gr H_2O.
III. 0,2940 gr gaben 0,1442 gr Ag.

	Berechnet für $C_6 H_9 N_2 Ag$	Gefunden I.	II.	III.
C	33,18	33,46	33,37	—
H	4,14	4,23	4,33	—
Ag	49,77	49,28	—	49,04

I. 0,2123 gr des Kupfersalzes gaben 0,3216 gr CO_2 und 0,1030 gr H_2O.
II. 0,4335 gr gaben 58,6 cc N. bei 15,5° und 755 mm Druck.
III. 0,2008 gr gaben 0,0910 gr CuO.

	Berechnet für $C_6 H_9 N_2 Cu$	Gefunden I.	II.	III.
C	41,86	41,39	—	—
H	5,23	5,35	—	—
N	16,27	—	16,32	—
Cu	36,62	—	—	36,14

Die Salze sind sehr beständig; sie zersetzen sich erst bei hoher Temperatur unter Entwicklung weisser Dämpfe, die nach Acetamid riechen. Das Silbersalz muss jedoch vor dem Licht geschützt werden, da es sich sonst rasch dunkel färbt. Durch verdünnte Salzsäure werden die entsprechenden Chlormetalle abgeschieden; die Lösungen enthalten das salzsaure Salz der Base. Das letztere erhielt ich ganz rein durch Eindampfen der Lösung und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkoholäther.

0,2275 gr Substanz lieferten 0,2219 gr AgCl.

	Berechnet für $C_6 H_{10} N_2 . H Cl$	Gefunden
Cl	24,38	24,12

Aus diesem Salz wurde die Base mit kohlensaurem Kali freigemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Aus Aether und Lygroin umkrystallisirt stellte sie schneeweisse, bitter schmeckende Nädelchen dar, die bei 130—131° schmolzen.

Schlusswort.

Es folgt aus den Resultaten der vorstehenden Arbeit, dass der beim Erhitzen der Ketipinsäure entstehende neutrale Körper das Diacetyl ist. Seine Konstitution ergiebt sich aus folgenden Thatsachen :

1) Seine empirische Zusammensetzung entspricht der Formel $C_4O_2H_6$.

2) Er verbindet sich mit je zwei Molekülen Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Blausäure; er enthält daher zwei Carbonylgruppen.

3) Das Dicyanhydrin liefert beim Kochen mit Salzsäure eine symmetrische Dimethyldioxybernsteinsäure (Dimethyltraubensäure), folglich sind die Carbonyle benachbart. Diesen Bedingungen genügt aber nur die Formel $\begin{matrix} CO\,CH_3 \\ | \\ CO\,CH_3 \end{matrix}$.

Die Untersuchungen v. Pechmann's haben diesen Schluss in wünschenswerter Weise bestätigt und auch die vollkommene Analogie im chemischen Verhalten des Diacetyls mit dem Benzil und dem Glyoxal dargethan.

Curriculum vitae.

Am 15. Dezember 1861 wurde ich, Harry Frederick Keller, als Sohn des Arztes Dr. Wilhelm Keller zu Philadelphia geboren. Meine Vorbildung erhielt ich im Gymnasium zu Darmstadt und der North East Grammar School meiner Vaterstadt. Ich studirte hierauf vier Jahre an der Universität von Pennsylvanien, bekleidete dann eine Stellung als Analytiker eines Hüttenwerkes und später als Assistent im chemischen Laboratorium der genannten Universität. Im Sommer 1886 kam ich nach Strassburg, wo ich bis zum Schluss des Sommersemesters 1888 studirte.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren Genth, Sadtler, König und Barker in Philadelphia, Fittig, Bücking, Kundt, Kohlrausch, Rose und die Herren Docenten Wolff und Stenger in Strassburg.

Es sei mir vergönnt, allen diesen meinen hochverehrten Lehrern an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank zu sagen.